Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Geologia

Josela Ghisoni Serafim

Biodegradação dos óleos da região de Anhembí e sua relação com as fácies sedimentares

Rio de Janeiro
2011

Josela Ghisoni Serafim

Biodegradação dos óleos da região de Anhembí e sua relação com as fácies sedimentares

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias e Faixas Móveis.

Orientador: Prof. Dr. René Rodrigues

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Bergamaschi

Rio de Janeiro

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

S481 Serafim, Josela Ghisoni.
Biodegradação dos óleos na região do Anhembi e sua relação com fácies sedimentares / Josela Ghisoni Serafim. – 2011.
.82 f.

Orientador: René Rodrigues.
Co-orientador: Sérgio Bergamaschi.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Geoquímica – Paraná, Rio, Bacia – Teses. 2. Petróleo – Paraná, Rio, Bacia – Teses. 3. Biodegradação – Teses. I. Rodrigues, René. II. Bergamaschi, Sérgio. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 550.4(282.281.62)

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Josela Ghisoni Serafim

Biodegradação dos óleos da região de Anhembí e sua relação com as fácies sedimentares

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Análise de Bacias e Faixas Móveis.

Aprovada em 21 de março de 2011.

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. René Rodrigues (Orientador)

Faculdade de Geologia da UERJ

_____

Prof. Dr. Egberto Pereira

Faculdade de Geologia da UERJ

_____

Dr. Wladimir O. Elias

Rio de Janeiro

2011

DEDICATÓRIA

Á minha família pelo apoio, pelo incentivo em todas as horas e pelo exemplo de persistência, amor e fé. Aos estudantes e profissionais que irão usar esta dissertação em suas pesquisas.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus por sua fidelidade e por ter me dado sabedoria e entendimento para concluir essa dissertação. Obrigada por renovar minhas forças em todos os momentos, valeu a pena por mais uma benção.
- Ao meu orientador René Rodrigues, por sua atenção e paciência. Sem seus ensinamentos e dedicação, eu não seria capaz de concluir esse trabalho, os meus sinceros agradecimentos.
- Ao meu co-orientador Sérgio Bergamaschi que estava sempre pronto para me auxiliar, obrigada por sua paciência e ajuda em todos os momentos principalmente na saída de campo.
- Ao professor Egberto sempre pronto a ajudar, muito obrigada especialmente durante a saída de campo, pelos ensinamentos e ajuda na coleta e condicionamento das amostras.
- Ao técnico do Laboratório de Geoquímica Felipe, por sua disponibilidade e ajuda no processamento das amostras.
- Meu sincero agradecimento à Comandante Ana Angélica por sua compreensão em todos os momentos e incentivo durante a elaboração e finalização da dissertação. E a amiga e colega de trabalho Flávia pelos desabafos e inúmeras conversas de incentivos e sugestões, muito obrigada por seu apoio.
- Dedico essa dissertação à minha família que em todos os momentos acreditaram em mim, me apoiando e disponibilizando a estrutura necessária para realização deste objetivo. Sem o amor de vocês não seria possível à conclusão deste trabalho. E aos meus amigos que entenderam minha ausência em muitos momentos e sempre acreditaram na minha vitória.

“E, se algum de vós tem falta de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente, e o não lança em rosto, e ser-lhe-á dada” (Tiago 1:5).

“Melhor é a sabedoria do que as armas de guerra, porém um só pecador destrói muitos bens” (Eclesiastes 9:18).

RESUMO

SERAFIM, Josela Ghisoni. Biodegradação dos óleos da região de Anhembí e sua relação com as fácies sedimentares, 2011. 80f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Este trabalho consistiu em aprimorar o entendimento sobre as rotas de migração dos óleos nos reservatórios de petróleo da Bacia do Paraná, e em verificar a possibilidade de variação da intensidade da biodegradação com as heterogeneidades existentes. Foram utilizadas como base para a dissertação sete amostras coletadas no arenito asfáltico localizado na Fazenda Betumita, região do Anhembi. A Fazenda Betumita é considerada a ocorrência mais expressiva de óleo na região do alto estrutural de Anhembi, apresentando a maior acumulação de arenito asfáltico na borda leste da Bacia do Paraná. A ocorrência dos arenitos asfálticos na área de estudo é predominante nos arenitos da Formação Pirambóia. Estes arenitos foram preenchidos por hidrocarbonetos relacionados ao sistema petrolífero Irati-Pirambóia. As amostras coletadas foram analisadas através da cromatografia líquida, gasosa e gasosa com detector de massa (GC-MS), e correlacionadas com a descrição das fácies do afloramento. A biodegradação do óleo apresentou a tendência de aumentar do topo para a base do afloramento, onde se encontra o contato óleo/água, propício ao crescimento dos microorganismos degradadores de óleo. Na fácie de interduna, a biodegradação foi menor, pois este ambiente é caracterizado por partículas argilo-minerais e menores permo-porosidade, não propício para o crescimento de microorganismos capazes de degradar o óleo. Foi observada a presença dos 25-norhopanos nas amostras coletadas, indicando que o óleo do afloramento está severamente biodegradado. Os esteranos apresentaram maior biodegradação na base do afloramento onde está o contato óleo/água e maior reposição de oxigênio pela infiltração de água meteórica, tornando-se ambiente propício para crescimento das bactérias aeróbicas que, nesse caso, degradaram preferencialmente os esteranos. Entretanto, os hopanos apresentaram maior biodegradação no topo do afloramento, local com condições propícias para o crescimento das bactérias anaeróbicas, que tenderam a degradar preferencialmente os hopanos. As informações adquiridas nesta pesquisa são de grande relevância para o conhecimento na exploração do petróleo, pois geralmente esses conhecimentos não estão disponíveis nos dados de subsuperfície. Este trabalho poderá servir de parâmetro para o planejamento da produção e recuperação secundária e terciária de reservatórios com fácies sedimentares semelhantes da área estudada.

Palavras-chave: Óleo. Formação Pirambóia. Biodegradação.

ABSTRACT

This report concerns to improve understanding about the migration routes of oils in reservoirs in the Paraná Basin and check the possibility of varying the intensity of biodegradation with the existing heterogeneities. Were used as basis for the dissertation seven samples collected in the tar sands from Betumita Farm region of Anhembi. Betumita Farm is considered the more expressive occurrence of oil in the Anhembi High, showing the greatest accumulation of tar sands on the eastern margin of the Paraná Basin. The occurrence of tar sands in the study area is predominantly in the sandstones of the Pirambóia Formation. These sandstones were filled by oil related Irati Pirambóia petroleum system. The samples were analyzed by gas and liquid chromatography and GC-MS and related to the description of the facies outcrop. The biodegradation of the oil tended to increase from the top to the bottom of the outcrop, characterized by local subaqueous facies, where the contact oil/water, suitable for the growth of microorganisms to degrade oil. In the interdune facie, the biodegradation was lower, because this environment is characterized by clay-mineral particles and lower porosity and permeability, not conducive to the growth of microorganisms capable of degrading oil. Was observed the presence of 25-norhopanes in the samples, indicating that the oil outcrop was severely degraded. The steranes showed higher degradation at the bottom of the outcrop where the contact is oil/water and higher oxygen replenishment by infiltration of meteoric water, making it suitable environment for growth of aerobic bacteria tend to preferentially degrade steranes. However, the hopanes showed higher biodegradation at the top of the outcrop, with local conditions conducive to the growth of anaerobic bacteria, which tended to degrade preferentially the hopanes. The information gained in this research are highly relevant to the knowledge on oil exploration, as these skills are not generally available in the subsurface data. This work will serve as a parameter for production planning and recovery secondary and tertiary of reservoirs with similar sedimentary facies of the studied area.

Keywords: Oil. Pirambóia Formation. Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Cromatógrafo em fase gasosa 18

Figura 2 - Cromatógrafo em fase gasosa com detector de massa..... 20

Figura 3 - Localização da bacia sedimentar do Paraná..... 21

Figura 4 - Mapa de localização da Fazenda Betumita, posição E805940 N7479897..... 22

Figura 5 - Mapa de isópacas e de afloramentos da Bacia do Paraná..... 24

Figura 6 - Arcabouço tectônico do embasamento da Bacia do Paraná..... 25

Figura 7 - Mapa de Geologia da Bacia do Paraná..... 26

Figura 8 - Quadro estratigráfico da Bacia do Paraná..... 29

Figura 9 - Seção-tipo da Formação Pirambóia..... 30

Figura 10 - Estruturas Plano-paralelas e cruzadas nos arenitos da Formação Pirambóia..... 31

Figura 11 - Arenitos asfáltico exumado localizado na Fazenda Betumita, caracterizada por fácie de duna impregnada por óleo e de interduna..... 32

Figura 12 - Seção geológica da Bacia do Paraná englobando a exsudação no estado de São Paulo mostrando uma acumulação abaixo da Formação Serra Geral, similar para a exsudação de óleo de Anhembi..... 34

Figura 13 - Caracterização do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia, principais elementos e cronologia relacionada à gênese dos arenitos asfálticos na borda leste da Bacia do Paraná..... 35

Figura 14 - Exemplo de *n*-alcano..... 37

Figura 15 - Sequência de grupos moleculares em níveis crescentes de biodegradação. As setas indicam as classes que são primeiramente alteradas (linha tracejada), substancialmente alteradas (linha cinza) e completamente alteradas (linha preta)..... 45

Figura 16 - Estrutura molecular do *n*-alcano $C_{14}H_{30}$ e seu respectivo íon característico..... 51

Figura 17 - Biodegradação de um *n*-alcano..... 51

Figura 18 - Estruturas moleculares do fitol e dos isoprenóides pristano e fitano..... 52

Figura 19 - Origem dos hopanos derivados do bacteriohopanoterol. (1)Encontrado em membrana lipídicas de organismos procariontes. Configuração biológica [17β(H), 21 β(H), 22R] o bactriohopanotetrol e seu produto saturado (2) instáveis na catagêneses e submetem-se à isomerização para configurações geológicas (3,4 e 5). Configuração 17β(H), 21α(H) é denominada moretano (3) e os outros hopanos (2,4 e 5) 53

Figura 20 - Fragmentação do íon 191 e íon 177, este ultimo apresenta um grupo de metila retirado do C_{10}..... 54

Figura 21 - Cromatogramas de massa dos íons m/z 191 e m/z 177 indicam que os 25-norhopanos (caracterizado pelo número de carbono demetilado) ocorre em grande abundância no óleo do Oeste da Venezuela. Linha vertical indica alguns picos ambos dos íons m/z 191 e m/z 177..... 54

Figura 22 - Estrutura química dos esteranos e seu sistema de numeração, íon de fragmentação característica de m/z 217 e origem de esteranos em petróleo derivados do esterol (1). De acordo com a estereoquímica os círculos abertos indicam posição α e fechados indicam posição β do hidrogênio. A configuração biológica [14α(H), 17 α(H), 20 R] é indicativo do precursor esterol e seu produto saturado (2). Esteranos gerados pela ação de enzimas em organismos vivos, estável durante a catagênese e isomerizando para configurações geológicas (3, 4 e 5), são produtos diagenéticos..... 55

Figura 23 - Estrutura química dos esteranos rearranjados ou diasteranos (identificados pelo íon de fragmentação m/z 217)..... 56

Figura 24 - Amostras de 1 (base) até 7 (topo) no afloramento da Fazenda Betumita, região do Anhembi/SP..... 59

Figura 25 - Cromatograma de íons totais (TIC) das amostras de 1 a 7. Amostra 5 a 7 com presença de alcanos (17 equivale a 17 átomos de carbono, 18 equivale a 18 átomos de carbono, P é pristano, F é fitano, 19 são 19 átomos de carbono, 20 são 20 átomos de carbono, 21 são 21 átomos de carbono, 22 são 22 átomos de carbono, 23 são 23 átomos de carbono, 24 são 24 átomos de carbono, 26 são 26 átomos de carbono, 27 são 27 átomos de carbono e 29 são 29 átomos de

carbono)..... 62

Figura 26 - Cromatograma dos alcanos (m/z 85) das amostras 1 a 7, e a relação i25 (isoprenóides)/nC_{22} (alcanos com 22 átomos de carbono)..... 64

Figura 27 - Cromatograma de massa dos esteranos (m/z 217) das amostras 1 e amostra 2. Mostrando a relação dos epímeros C_{29}ααα 20S com C_{29}ααα20R nas respectivas amostras..... 65

Figura 28 - Relação dos esteranos 29αααS/29αααR em cor vermelha (M/Z 217) com os diasteranos Diast/27αααR em cor preta nas amostras coletadas (1 a 7)..... 66

Figura 29 - Relação dos esteranos 29αααS/29αααR em cor preta (M/Z 217) com os hopanos 28D/C_{29} em cor vermelha (m/z 217) nas amostras coletadas (1 a 7)..... 68

Figura 30 - Cromatograma dos hopanos das amostras 1 até 7, e a abundância dos 25-norhopanos através da relação 29D (29 átomos de carbono demetilado)/C_{30} (30 átomos de carbono). 70

Figura 31- Relação dos 25-norohopanos 28D/C_{29} (m/z 177) em cor preta com os hopanos 29D/C_{30} em vermelho (m/z 191) nas amostras coletadas (1 a 7)..... 71

Figura 32 - Relação dos hopanos 29D/C_{30} em vermelho (m/z 191) com os terpanos tricíclicos C_{21}/C_{30} em cor preta (m/z 191) nas amostras coletadas (1 a 7), cujo aumento de valores significam aumento na intensidade da biodegradação..... 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Biodegradação observada dentro das classes de cada composto..... 47

Tabela 2 - Principais biomarcadores em geoquímica orgânica e respectivas informações..... 50

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	15
1	**OBJETIVO**	16
1.1	**Objetivo Geral**	16
1.2	**Objetivos Específicos**	16
2	**METODOLOGIA**	17
3	**CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL DA ÁREA DE ESTUDO**	21
3.1	**Localização da Área de Estudo**	21
3.2	**Geologia da Bacia Do Paraná**	23
3.3	**Arcabouço Estrutural**	24
3.4	**Arcabouço Estratigráfico**	26
3.5	**Formação Pirambóia**	30
3.6	**Arenito Asfáltico**	33
3.7	**Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia**	33
4	**COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO**	36
4.1	**Hidrocarbonetos Alifáticos ou Acíclicos**	36
4.1.1	*n*-alcanos ou alcanos normais	36
4.1.2	Alcanos Ramificados	37
4.1.2.1	Isoalcanos	37
4.1.2.2	Isoprenóides	37
4.2	**Hidrocarbonetos Cíclicos**	37
4.2.1	Terpanos	38
4.2.2	Esteranos	38
4.2.3	Aromáticos	38
4.3	**Compostos NOS**	39

5 **PROCESSOS DE ALTERAÇÃO DO ÓLEO PÓS-ACUMULAÇÃO**..... 40
5.1 ***Water Washing***..... 40
5.2 **Biodegradação do Petróleo**..... 40
5.2.1 Microorganismos Capazes de Degradar Hidrocarbonetos.... 42
5.2.2 Efeitos de fatores físicos e químicos na biodegradação..... 42
5.2.3 Biodegradação aeróbica e anaeróbica..... 44
5.2.4 Efeitos da biodegradação no Petróleo..... 44
6 **BIOMARCADORES**..... 49
6.1 ***n*-alcanos ou alcanos normais**..... 51
6.2 **Isoprenóides**..... 52
6.3 **Terpanos**..... 52
6.4 **Esteranos**..... 54
6.5 **Diasteranos**..... 55
6.6 **Principais Razões de Biomarcadores para Parâmetros de Biodegradação**..... 56
6.6.1 Relação Terpanos tricíclicos/Hopanos..... 56
6.6.2 Relação Diasteranos/Esteranos..... 56
6.6.3 Relação Esteranos/Hopanos..... 57
6.6.4 Relação 25-norhopano/Hopanos..... 57
7 **ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES**..... 59
7.1 **Evolução térmica do óleo**..... 60
7.2 **Biodegradação do óleo**..... 60

7.2.1 Cromatograma de íons totais..... 60

7.2.2 Alcanos (m/z 85)..... 63

7.2.3 Esteranos e Diasteranos (m/z 217)..... 65

7.2.4 Terpanos (m/z 191)..... 69

8 **CONCLUSÕES**..... 73

REFERÊNCIAS..... 74

INTRODUÇÃO

Os arenitos asfálticos da Bacia do Paraná são caracterizados como reservatórios exumados de petróleo, com fortes níveis de biodegradação (ARAÚJO et. al, 2006). Tais arenitos afloram na superfície, proporcionando excelentes oportunidades para estudos de geoquímica de reservatórios.

Para se caracterizar um reservatório de petróleo é primordial entender as interações que ocorrem em seu interior. Para isto é necessário entender a relação entre a rocha arenito e as características do óleo que impregnam seus poros. A relação entre a intensidade da biodegradação de óleos e as diferentes fácies sedimentares num arenito reservatório, considerando a variação dos valores de porosidade, constitui um assunto de grande interesse exploratório (ARAÚJO et. al, 2006).

O entendimento da relação entre o tipo de óleo e as fácies sedimentares pode contribuir para melhor direcionar a explotação de campo de petróleo, em particular aqueles portadores de óleos biodegradados, favorecendo o aumento do fator recuperação.

A Bacia do Paraná difere da maioria das outras bacias brasileiras, pois seus reservatórios impregnados com óleo afloram em algumas áreas da bacia. Os arenitos asfálticos da Formação Pirambóia constitui-se em um verdadeiro laboratório para estudos de migração e preenchimento de reservatórios petrolíferos. Dentre os diversos afloramentos, a acumulação da Fazenda Betumita, na região do Anhembi, local da área de estudo, merece destaque, pois apresenta um volume estimado de 5,7 milhões de barris de óleo (THOMAZ FILHO, 1982).

Nos arenitos flúvio-eólicos de Anhembí, foi possível aprimorar o entendimento da rota de migração do óleo no reservatório e verificar a possibilidade de variação da intensidade da biodegradação com as heterogeneidades existentes. São informações frequentemente não disponíveis em geologia de subsuperfície.

1 OBJETIVO

1.1 Objetivo Geral

Entendimento do controle da distribuição do óleo e de sua intensidade de biodegradação em função das variações de porosidade e permeabilidade do reservatório.

1.2 Objetivos Específicos

- Aprimorar o entendimento da rota de migração do óleo no reservatório flúvio-eólico de Anhembi;
- Quantificar a intensidade da biodegradação do óleo na área de estudo; e
- Analisar a variação da intensidade da biodegradação com as heterogeneidades existentes no arenito de Anhembí.

2 METODOLOGIA

Foi realizada a descrição estratigráfica, a coleta de amostras dos afloramentos além de efetuadas análises geoquímicas na área de Anhembí, a fim de quantificar a intensidade da biodegradação do óleo na região.

As amostras de óleo do arenito Anhembi, na Fazenda Betumita, ponto de maior relevância neste trabalho, por apresentar a maior acumulação de arenito asfáltico exumado na área pesquisada, foram submetidas a análises de cromatografia líquida, cromatografia gasosa (Figura 1) e cromatografia com detector de massa (Figura 2). O procedimento é descrito a seguir:

- **Extração do óleo dos arenitos:** primeiramente foi realizada a extração do óleo para obtenção de dados quantitativos sobre a concentração de óleo nestes arenitos. Em seguida, as amostras foram submetidas a um sistema de extração de Soxhlet (250 mL), utilizando como solvente diclorometano P.A., durante 48 horas. Após a extração, o óleo obtido foi concentrado em rotaevaporador, a 50ºC. Posteriormente, as amostras foram transferidas para um frasco previamente tarado. Após a evaporação do solvente, o frasco foi novamente pesado na balança para a determinação do óleo presente da amostra (% E.O.).
- **Fracionamento das amostras por cromatografia líquida:** nesta etapa, o óleo foi separado em compostos orgânicos saturados e aromáticos. Inicialmente, foram pesados dois frascos identificados, um para a fração de saturados e o outro para a fração de aromáticos, por amostra a ser fracionada. Adaptou-se o procedimento descrito por OBERMAJER et al. (1998). Foi utilizado, no máximo, 15 $^{+}/_{-}$ 2 mg de óleo obtido na extração por Soxhlet, que foi fracionado por cromatografia líquida, utilizando-se uma coluna de vidro de 15 mm de diâmetro e 15 cm de comprimento. A fase sólida foi composta por uma mistura de sílica gel/alumina (1/3:2/3), ativada por aquecimento a 120-150 ºC por 12 horas. Foi adicionado um chumaço de lã de vidro tanto na ponta inferior quanto no topo da coluna de vidro, para que a fase sólida fosse impedida de escapar da coluna. Para cada amostra foi utilizada a proporção de 1g de fase sólida para cada 10 mg de óleo. A coluna foi ativada com a adição de 5 ml de hexano puro. Para a primeira eluição foi adicionado hexano (3,5 ml/g de fase sólida) às amostras. A

mistura resultante foi posteriormente vertida na coluna de vidro com a fase sólida, extraindo-se os compostos saturados, que foram recolhidos, concentrados e pesados no respectivo frasco previamente pesado e identificado. A segunda eluição foi realizada com uma mistura 1:1 de hexano/diclorometano (4 ml por grama de fase sólida) que foi adicionada à coluna onde foi realizada a primeira eluição. Com este procedimento foram extraídos os compostos aromáticos que foram recolhidos, concentrados e pesados no respectivo frasco previamente pesado e identificado. Não foram extraídas as frações NSO e asfaltenos, que ficaram absorvidas na fase sólida. A fração dos alcanos saturados recolhida no frasco e concentrada por evaporação a temperatura ambiente foi retomada com 1,5 ml de hexano, sendo transferida em seguida para um frasco, para injeção em cromatógrafo a gás com detector de massas. Foi adotado o mesmo procedimento para a fração dos hidrocarbonetos aromáticos, substituindo o hexano por uma mistura hexano/diclorometano (1:1).

Figura 1: Cromatógrafo em fase gasosa.
Fonte - (Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica- UERJ / FGEL / DEPA).

- **Análise por cromatografia gasosa com detector de massas (GC/MS)**: nesta etapa, a cromatografia gasosa é acoplada à espectrometria de massas em um sistema “on-line” de separação e detecção de componentes individuais contidos nas frações saturada e aromáticas. Foi utilizado o cromatógrafo gasoso da marca Agilent, modelo 6890 acoplado a um detector de massas da mesma marca, modelo 5973 Network. A coluna capilar utilizada foi a HP-5MS da J&W Scientific, com as seguintes dimensões: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme de fase estacionária. Composição da fase estacionária: 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (característica apolar). O procedimento foi da seguinte forma: 1 µL da amostra foi injetada no cromatógrafo no modo splitless e vaporizada no injetor à temperatura de 270 ºC, sendo arrastada para coluna capilar por um fluxo de gás hélio na vazão de 63,9 Psi. Na coluna cromatográfica, a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 70 a 290 ºC, a taxa de 6 ºC/min, mantida a temperatura final por 20 minutos. A amostra, ao sair da coluna já fracionada, passou por uma interface com temperatura de 280 ºC até chegar ao detector de massas. No detector, cada composto proveniente da amostra sofreu um bombardeamento de elétrons com energia de 70eV, produzindo a fragmentação da molécula na forma de íons. Estes íons foram monitorados pela técnica de varredura do tipo “full scan” onde todos os íons produzidos com a relação massa/carga (m/z) na faixa de 50 a 570 foram registrados. Simultaneamente, também são adquiridos com os íons selecionados em modo de detecção SIM (Selective Ion Monitoring) de maior sensibilidade.

Figura 2: Cromatógrafo em fase gasosa com detector de massa.
Fonte - (Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica- UERJ / FGEL / DEPA).

3 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 Localização da Área de Estudo

A área deste estudo se localiza na Bacia Sedimentar do Paraná. A Bacia do Paraná é uma extensa província sedimentar localizada no centro-leste da América do Sul, recobrindo parte do território do Brasil (1.100.000Km^2), Paraguai, Uruguai e Argentina (ARAÚJO et. al., 2006). Distribui-se amplamente no Brasil pela região Centro-Oeste nos estados do Mato Grosso do Sul e Goiás; na região Sudeste pelos estados de São Paulo e Minas Gerais; e na região Sul pelos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (Figura 3) (ZALÁN et al., 1991).

Figura 3: Localização da bacia sedimentar do Paraná.
Fonte - (ZALÁN *et al.,* 1991).

Na parte norte da Bacia do Paraná, na cidade de Anhembi, está localizada a Fazenda Betumita, principal foco deste trabalho (Figura 4). A Fazenda Betumita é a ocorrência de óleo mais expressiva na região do alto estrutural do Anhembi (ARAÚJO et. al., 2004). Segundo Thomaz-Filho (1982), esta área apresenta a maior acumulação

de arenito asfáltico da borda leste da Bacia do Paraná com um volume cubado de 5,7 milhões de barris de óleo pesado (5°API), de alta viscosidade e com médio a alto teor de enxofre (2 a 3% em peso). Há evidências da ocorrência de um dique basáltico, não aflorante, que serviu como barreira à migração lateral do óleo e como caminho de migração vertical.

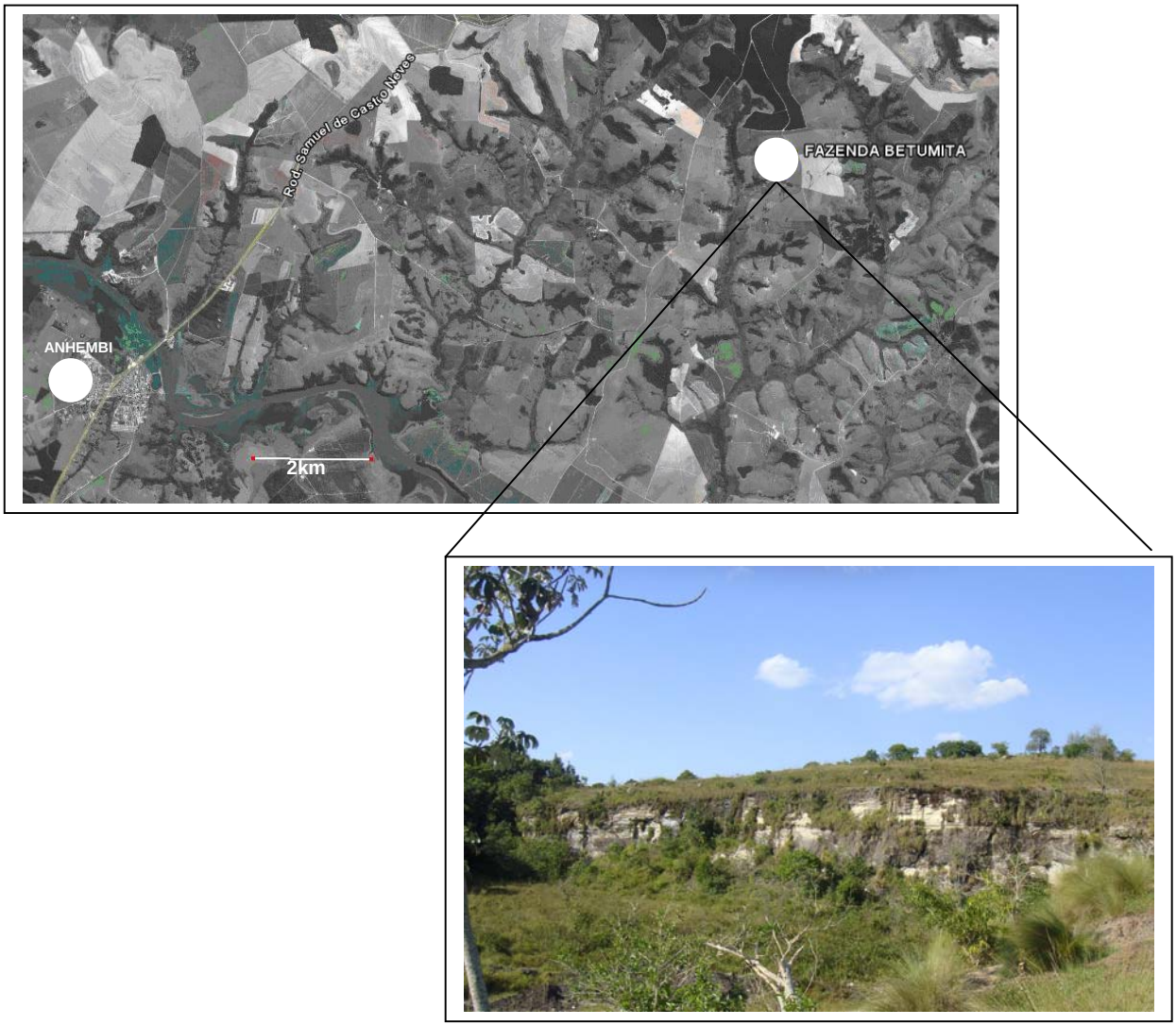

Figura 4: Mapa de localização da Fazenda Betumita, posição E805940 e N7479897.
Fonte - (http://maps.google.com/)

3.2 Geologia da Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma vasta bacia intracratônica desenvolvida sobre a crosta continental, com formato alongado na direção NNE-SSW, possuindo cerca de 1750 Km de comprimento e 900Km de largura. Em superfície dois terços da bacia na porção brasileira estão cobertos por lavas basálticas mesozóicas que atingem até 1700m de espessura. O outro terço da bacia em superfície é representado por cinturões de afloramentos de rochas sedimentares em torno de capas de lavas, onde podem ser observados os pacotes que preenchem a bacia (ZALÁN et al., 1990).

O desenvolvimento da Bacia do Paraná teve início a 400 milhões de anos no Siluriano, sobre uma área de escudo cristalino do continente Gondwana composta por núcleos cratônicos, rodeados por inúmeros cinturões móveis e cobertos por bacias molássicas, originadas no ciclo termo-tectônico Brasiliano. Seu registro estratigráfico é compreendido por seqüências sedimentares do Ordoviciano Superior ao Cretáceo Superior, com espessura máxima de 7000m na porção central, e por derrames de rochas ígneas vulcânicas e rochas intrusivas (diques e *sills*) do Cretáceo (MILANI et al., 1990; ZALÁN et al., 1991) (Figura 5).

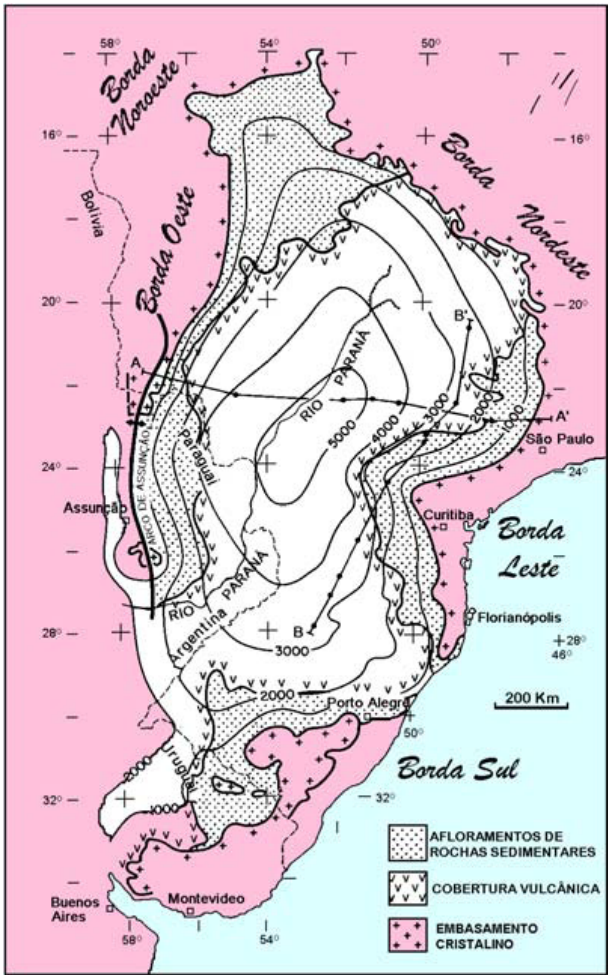

Figura 5: Mapa de isópacas e de afloramentos da Bacia do Paraná.
Fonte - (ZALÁN et. al. 1991).

3.3 Arcabouço Estrutural

A origem da Bacia do Paraná está relacionada com o fim do Ciclo Brasiliano, na qual se desenvolveram as faixas móveis circundantes desta até o Neo-Ordoviciano. Milani (1997) mostra no mapa de substrato a estruturação do embasamento da bacia que explica grande parte do arcabouço estrutural da mesma. Este é dominado por grandes lineamentos tectônicos, que representam falhas ou zonas de falhas e são agrupados nas direções NW-SE, NE-SW e E-W (Figura 6).

As estruturas de direção NW-SE formam extensas zonas de falhas que condicionaram inúmeros corpos ígneos intrusivos durante a reativação tectônica que se iniciou com a quebra do Gondwana. Segundo Freitas-Brazil (2004), esses elementos estruturais são os principais responsáveis pela delimitação dos depocentros formado

durante a evolução da bacia. Os lineamentos de direção NE-SW têm relação com o arcabouço tectônico das faixas móveis Ribeira e Dom Feliciano que delimitam a bacia a leste, e com o arcabouço do embasamento sob a bacia. Neste lineamento predomina a movimentação transcorrente.

Segundo Zalán et al. (1990), os lineamentos de direção E-W são pouco compreendidos e se iniciaram à 250 milhões de anos no Triássico. Apresenta ligação com desenvolvimento do Atlântico Sul devido ao seu paralelismo com as zonas de fraturas oceânicas.

Os lineamentos (NE-SW e NW-SE) representam áreas de maior mobilidade tectônica, se comparados com os demais e controlaram a sedimentação durante a evolução da bacia.

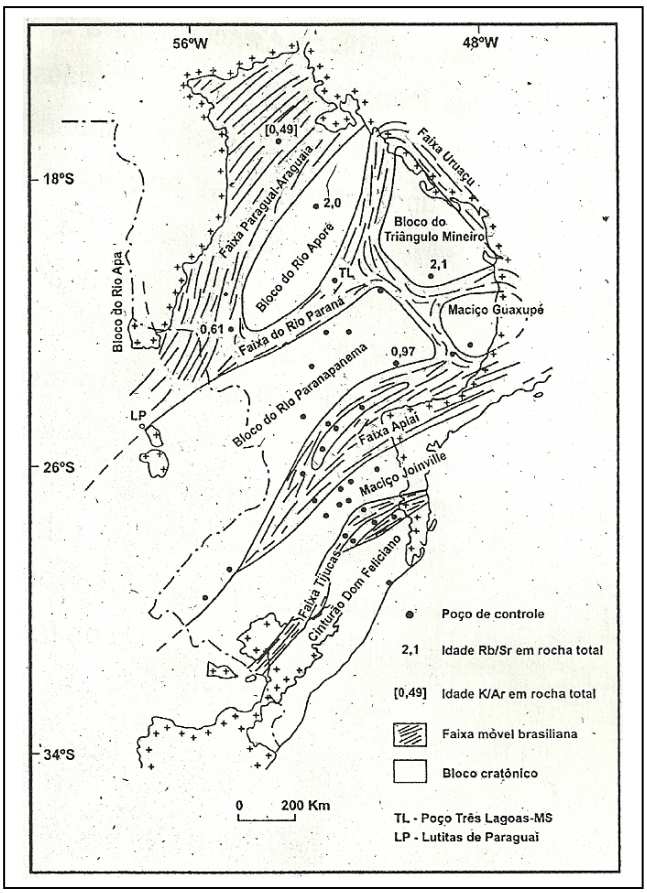

Figura 6: Arcabouço tectônico do embasamento da Bacia do Paraná.
Fonte - (MILANI, 1997).

3.4 Arcabouço Estratigráfico

O arcabouço estratigráfico da Bacia do Paraná é definido por seis grandes seqüências deposicionais, cada uma delas incluindo um registro geológico com dezenas de milhões de anos de duração, limitadas por expressivas discordâncias regionais. As unidades alostratigráficas são: ordovício-siluriana, devoniana, carbonífera-eotriássica, neotriássica, jurássica-eocretácea e neocretácea (MILANI et al., 2007) (Figura 7 e 8).

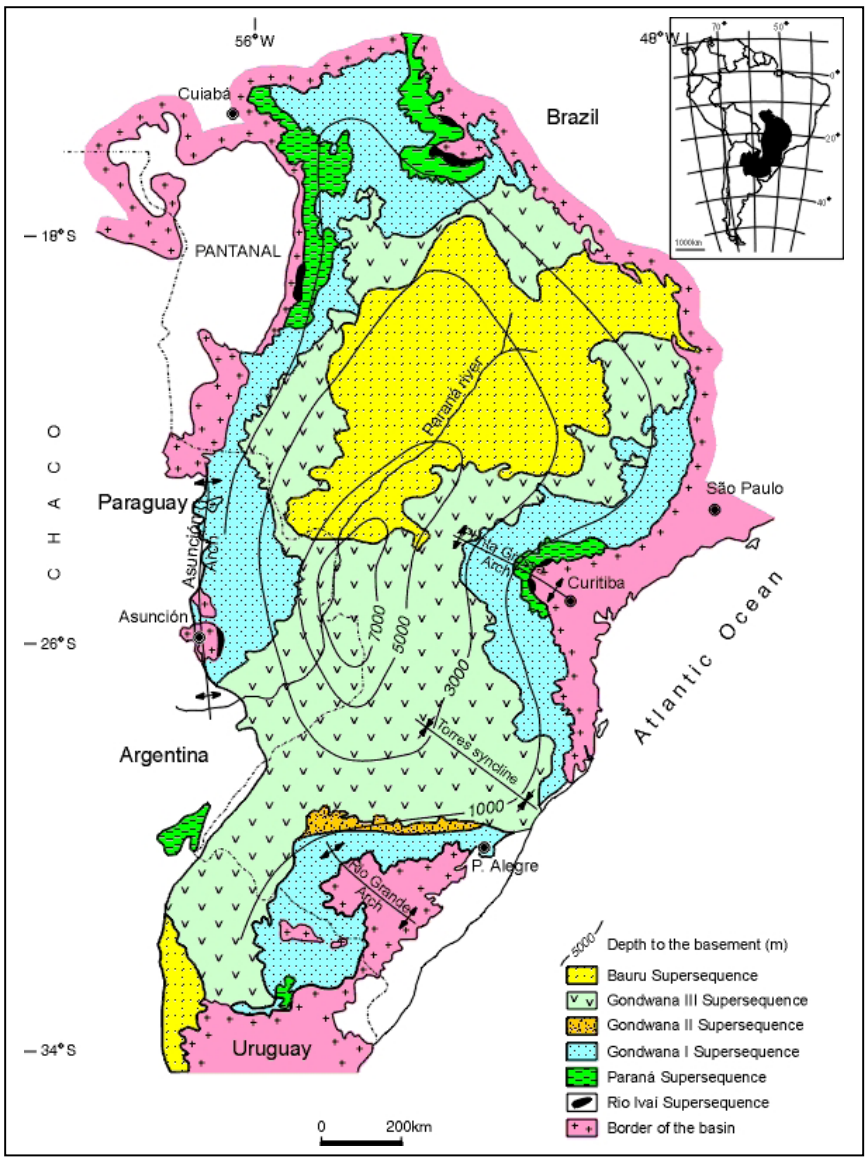

Figura 7: Mapa Geológico da Bacia do Paraná.
Fonte - (MILANI, 1997).

A sequência ordovício-siluriana é a mais antiga da bacia e corresponde ao *Grupo Ivaí* que é constituído de conglomerados (base), arcóseos e quartzo arenitos, pertencentes à *Formação Alto Graças*; diamictitos da *Formação Iapó*; e lutitos fossilíferos (topo) da *Formação Vila Maria*. A sequência devoniana corresponde ao *Grupo Paraná* e compreende as *formações Furnas* e *Ponta Grossa*, que ocorrem na porção central e norte da bacia.

O Eocarbonífero foi marcado pelo maior hiato no registro sedimentar da bacia, devido ao desenvolvimento de calotas polares do início da formação do Pangea. Uma epirogênese positiva na área condicionou a falta de registro sedimentar até o Neocarbonífero, na qual a sedimentação foi retomada, devido deglaciação.

Posteriormente, depositou-se a sequência carbonífera–eotriássica sobre a devoniana, em discordância, constituída pelo *Grupo Itararé*, na porção Sul da bacia, e pela *Formação Aquidauana*, na porção Norte. Este intervalo foi caracterizado por uma intrincada associação de folhelhos, arenitos e diamictitos, registrando uma série de sistemas deposicionais glaciais, principalmente, glaciomarinhos. No Permo-Carbonífero, devido a deglaciação, a sedimentação apresentou um caráter transgressivo que foi interrompido momentaneamente pela progradação de cunhas arenosas da *Formação Rio Bonito* no Eopermiano, atribuída a uma reativação da área fonte causada por uma orogenia “Tardi-herciniana” (ZALÁN et al., 1990, apud MILANi et al. 1994).

Retomando-se o caráter trangressivo na bacia, foram depositados siltitos de plataforma marinha da *Formação Palermo*. A sequência carbonífera–eotriássica, posterior à *Formação Irati,* apresenta uma faciologia complexa, em que se configuravam golfos e baías. A "bacia hipersalina Irati" foi afogada ao tempo da deposição dos folhelhos da *Formação Serra Alta*, seguindo-se um ciclo regressivo de ampla magnitude. Neste sentido de continentalização da bacia, a *Formação Teresina* é caracterizada por siltitos e calcários oolíticos, depositados sob ação de ondas e marés, e a *Formação Rio do Rasto* que apresenta arenitos, siltitos e folhelhos é interpretada como produto do avanço de sistemas deltaicos a partir da borda oeste da bacia. A Formação Corumbataí que ocorre na porção norte da bacia é cronocorrelata a estas formações e à *Formação Serra Alta*. A sequência neo-triássica é representada pelas

formações Pirambóia e Rosário do Sul constituídas por arenitos depositados por sistemas continentais flúvio-eólicos associados a lagos rasos e localizados.

No Jurássico, devido à ausência total da influência marinha, um vasto campo de dunas cobriu esta porção da bacia, constituindo a *Formação Botucatu*. Devido à quebra do continente Gondwana e sucessiva abertura do oceano Atlântico Sul, ocorreu o grande derramamento de basalto intracontinental da Formação Serra Geral, no Eocretáceo.

Por fim, a sequência neocretácea corresponde aos grupos Bauru e Caiuá, representados por depósitos continentais de arenitos e conglomerados calcíferos, principalmente no norte da bacia. Esta sequência ocupou a depressão superficial originada pela carga dos derrames basálticos, último episódio significativo de subsidência da bacia do Paraná (ZALÁN et al., 1987, 1991).

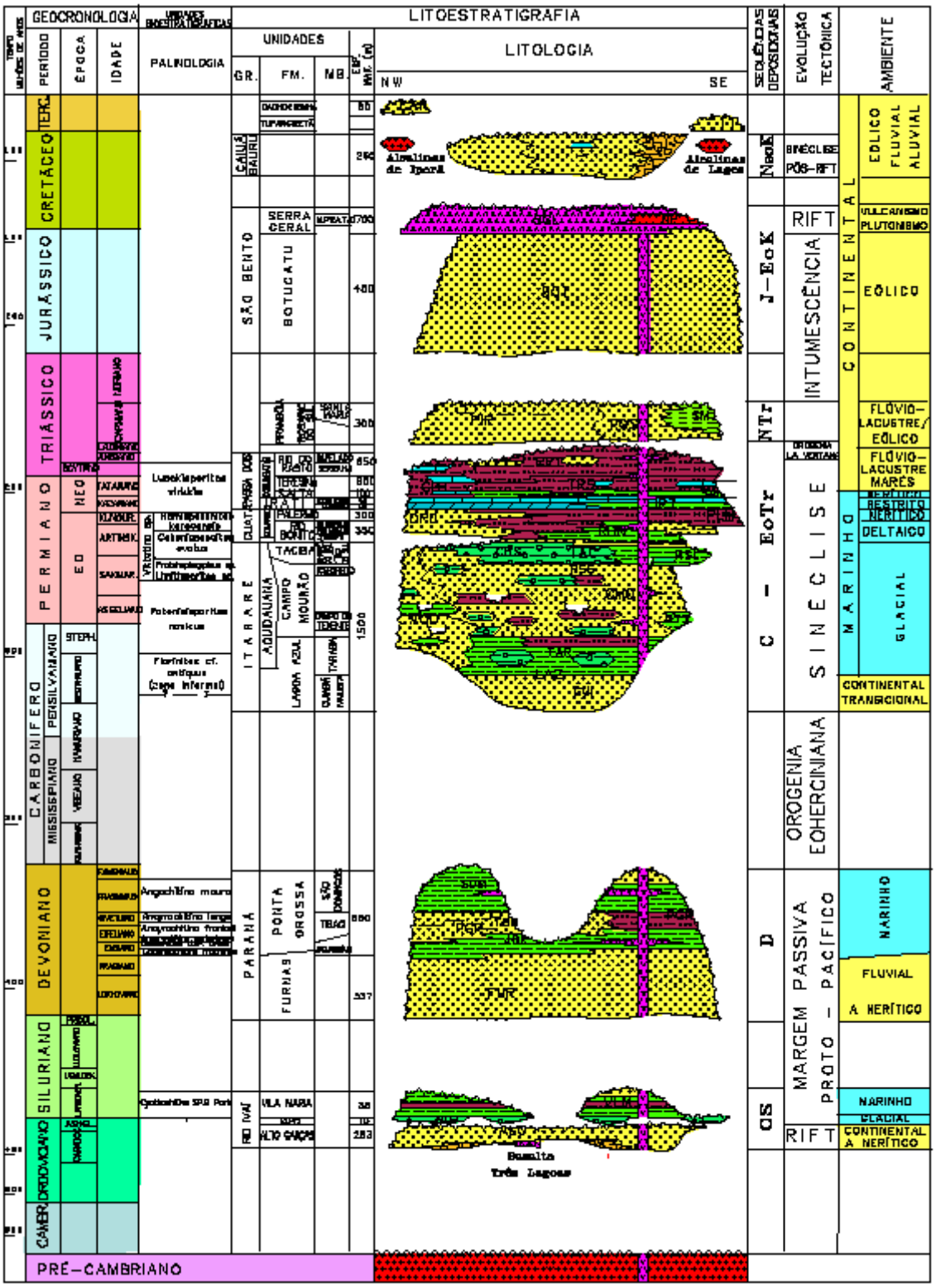

Figura 8: Quadro estratigráfico da Bacia do Paraná ANP.
Fonte – (http://www.anp.gov.br, jul/2002).

3.5 Formação Pirambóia

A área de estudo concentra-se no arenito asfáltico relacionada à Formação Pirambóia, por isso esta formação será abordada com mais detalhe neste trabalho.

A Formação Pirambóia se estende pelo Estado de São Paulo, parte do Paraná e Santa Catarina. É constituída por arenito avermelhado e esbranquiçado, muito fino a médio, localmente conglomerático ou síltico, com estratificações cruzadas de médio a grande porte e plano-paralela, depositada sob condições continentais em ambiente fluvio-eólico associado localmente a lago raso (Figuras 9 e 10).

Soares (1975), afirmou que o pacote de arenitos flúvio-eólico na porção basal da Formação Pirambóia é constituído de um sistema eólico úmido, e a Formação Botucatu, na parte superior, por um sistema eólico seco. Segundo Caetano-Chang & Wu (2003), a espessura do pacote de arenitos flúvio-eólico da Pirambóia pode chegar até 270 metros, em seções aflorantes na Bacia do Paraná, na região de São Pedro.

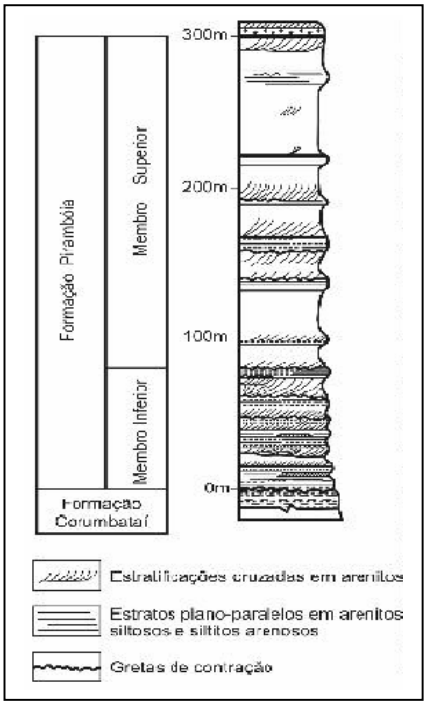

Figura 9: Seção-tipo da Formação Pirambóia.
Fonte - (CAETANO-CHANG, 1997; modificada de SOARES, 1975).

Figura 10: Estruturas Plano-paralelas e cruzadas nos arenitos da Formação Pirambóia.

A Formação Pirambóia é considerada de idade Triássica por diversos autores (SOARES, 1975; CAETANO-CHANG, 1997). O topo desta Formação é separado da Formação Botucatu (idade Juro-Cretácea) por contato erosional e a base assenta-se sobre a Formação Rio do Rastro sob a forma de discordância erosiva e outras vezes interdigitada na mesma (CAETANO-CHANG, 1997).

Quatro grupos de fácies caracterizam a Formação Pirambóia: dunas, interdunas, lençóis de areia e fluviais (BRIGUETTI, 1994). Após extensiva análise de estudos faciológicos, petrográficos e estratigráficos, Caetano-Chang (1997) verificou que a unidade é formada por associações de fácies eólicas dominantes e fácies fluviais subordinadas.

A porção basal da Formação Pirambóia foi depositada em condições de maior umidade e menor ocorrência de areias, caracterizada por abundantes depósitos de interduna úmidos e de *overbank* e lençóis de areia com campos de dunas esparsos. Entretanto, a porção média e superior da unidade exibe um aumento no suprimento de areias, com o desenvolvimento de *ergs* saturados dominantes. Próximo ao topo da unidade foi verificado uma sedimentação marginal de leques aluviais, com deposição

associada de fácies eólicas e de canais entrelaçados (CAETANO-CHANG & WU, 2003).

Os grãos dos arenitos da Formação Pirambóia são constituídos predominantemente de areia fina, com significativas contribuições da fração siltica, areia muito fina e média. Os arenitos possuem seleção pobre a moderada, com grãos subangulosos que predominam nas fácies de interduna e arredondados nas fácies de dunas e foscos superficialmente (CAETANO-CHANG, 1997).

A maioria dos arenitos da Formação Pirambóia apresenta alta porcentagem de porosidade, chegando até 35% (CAETANO-CHANG & WU, 2003). Araújo (2003), nas fácies impregnadas por óleo, verificou que a porosidade média desses arenitos é de 14%, sendo que 11% dos poros são preenchidos por óleo e os restantes 3 % vazios.

Segundo Araújo et al. (2006), a Formação Pirambóia é caracterizada pela ocorrência de arenitos asfálticos exumados. Os arenitos asfálticos estão localizados na seção inferior das fácies eólicas e a migração de fluidos para os arenitos eólicos sobrejacentes é inibida localmente pelos depósitos argilosos de interduna (Figura 11).

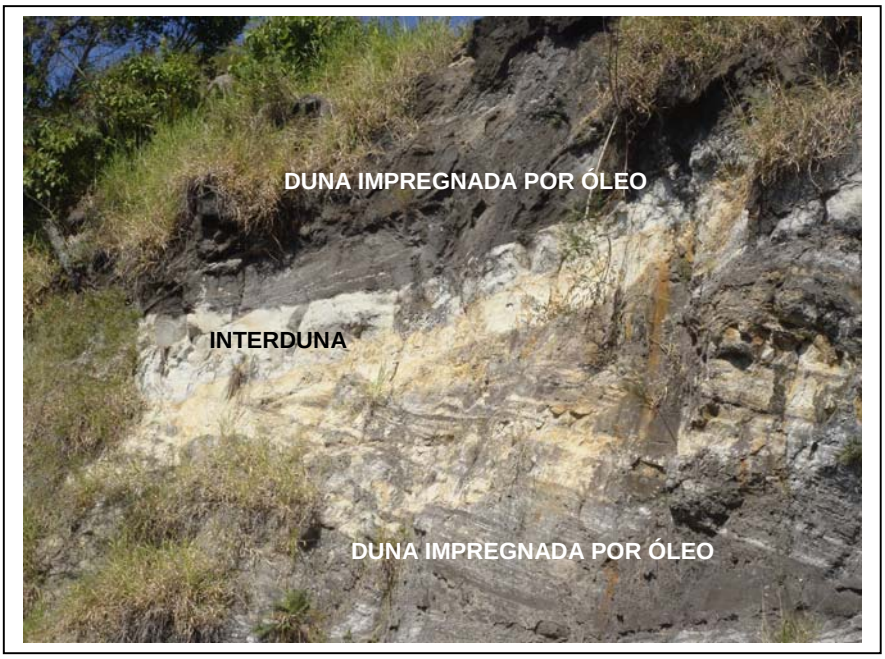

Figura 11: Arenitos asfáltico exumado localizado na Fazenda Betumita, caracterizada por fácie de duna impregnada por óleo e de interduna.

3.6 Arenito Asfáltico

Os arenitos asfálticos estão preenchidos naturalmente por hidrocarbonetos pesados, semelhante ao asfalto. As frações leves migraram para outras partes ou foram perdidas durante a erosão ou biodegradação. Esses arenitos são caracterizados por 10-15% de petróleo e o restante de matriz mineral (GARCIA, 2010).

Na Bacia do Paraná, as ocorrências de arenitos asfálticos são predominantes nos arenitos da Formação Pirambóia. Estes arenitos são caracterizados por granulometria média, boa permeabilidade e porosidade, os quais foram preenchidos secundariamente por hidrocarbonetos (ARAÚJO et al., 2006).Thomaz Filho (1982), constatou que o óleo é pesado, de alta viscosidade (5° API) e de alto teor de enxofre (2 a 3 % em peso). Segundo este autor, o óleo também é caracterizado como imaturo, devido à ausência de n-parafinas e abundância de esteranos e terpanos. Segundo Quadros (1982), o óleo do arenito asfáltico da Bacia do Paraná é pouco evoluído termicamente. Entretanto Araújo et. al. (2004), constatou que o óleo da Formação Pirambóia apresenta maturidade juvenil. Característica semelhante foi encontrada neste trabalho, onde o óleo da Formação Pirambóia apresentou-se bem evoluído termicamente, de acordo com o resultado mostrado no item 6.1 desta pesquisa.

Segundo Araújo et. al. (2004), a gênese das ocorrências desses hidrocarbonetos encontrado na área está relacionada ao sistema Irati-Pirambóia.

3.7 Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia

A grande riqueza em matéria orgânica amorfa lipídica dos folhelhos da Formação Irati foi a causa principal da geração precoce de pequena quantidade de óleo. Houve uma migração local de óleo dos folhelhos dessa formação (Membro Assistência) para calcários permeáveis e porosos intercalados, conforme verificado em áreas onde a *Formação Irati* está imatura. O modelo genético das ocorrências mais importantes relaciona a geração de óleo à intrusão de soleiras ígneas cretáceas da *Formação Serra Geral* nos folhelhos negros da *Formação Irati*. Em seguida, o óleo migra através de falhas e paredes de diques, atingindo os arenitos da *Formação Pirambóia* (THOMAZ-FILHO, 1982; ARAÚJO et. al., 2000) (Figura 12).

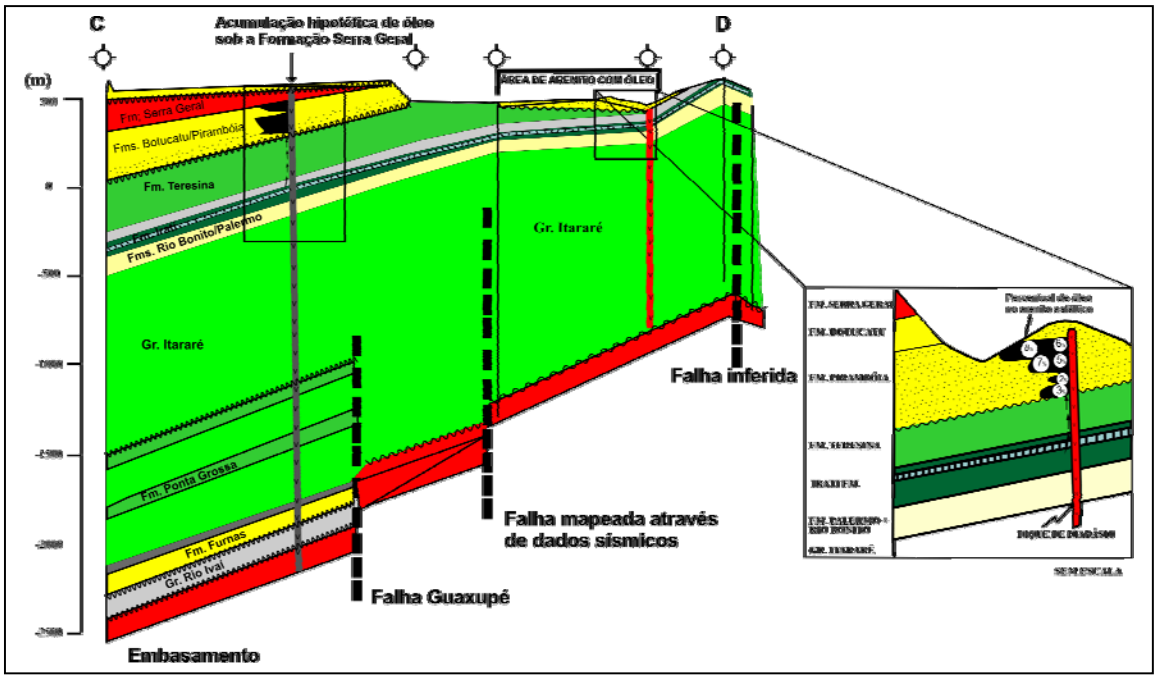

Figura 12 - Seção geológica da Bacia do Paraná englobando a exsudação no estado de São Paulo mostrando uma acumulação abaixo da Formação Serra Geral, similar para a exsudação de óleo de Anhembi.
Fonte - (modificado de ARAÚJO et.al., 2000 apud THOMAZ-FILHO et.al., 2008)

Na seção inferior da Formação Pirambóia, em suas fácies eólicas, é onde se encontram as ocorrências de arenitos asfálticos. As ocorrências desses arenitos tiveram os folhelhos negros da Formação Irati (Membro Assistência) como rocha-fonte, aquecidos e maturados pelas rochas intrusivas da *Formação Serra Geral* e trapeados lateralmente pela presença de diques de diabásio. As rochas capeadoras no topo das acumulações do óleo seriam representadas pela soleira já erodida e pelas fácies interduna da *Formação Pirambóia,* associada à baixa viscosidade do óleo (ARAÚJO et.al., 2006). As fácies de interdunas e fluviais da Formação Pirambóia agiram como armadilhas horizontais e os diques básicos como armadilhas verticais (ARAÚJO et al., 2004) (Figura 13).

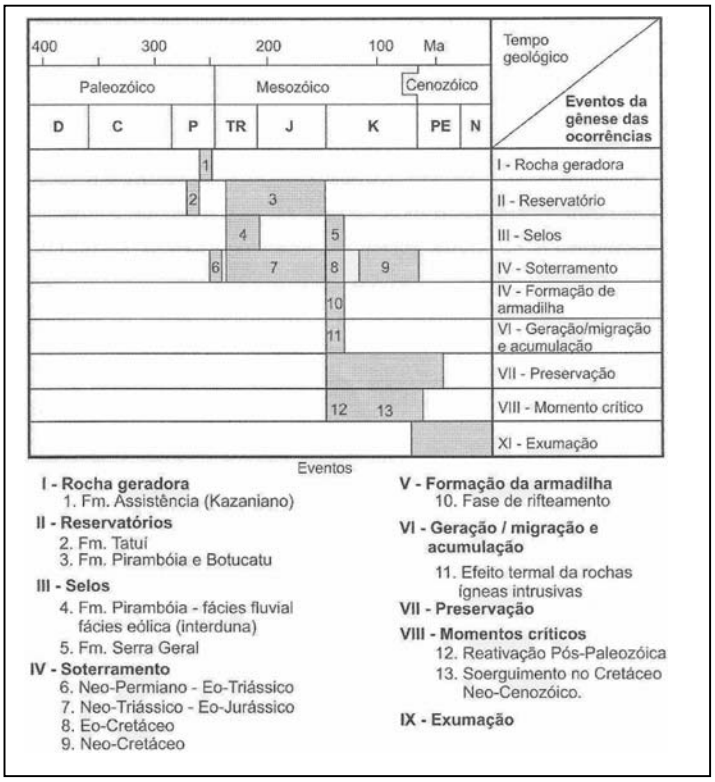

Figura 13: Caracterização do Sistema Petrolífero Irati-Pirambóia, principais elementos e cronologia relacionada à gênese dos arenitos asfálticos na borda leste da Bacia do Paraná.
Fonte - (adaptado ARAÚJO et. al., 2000).

A associação faciológica da *Formação Pirambóia* indica deposição eólica e aquosa na sua base e domínio eólico para o topo (ARAÚJO et. al., 2006). Caetano-Chang & Wu (2003), a partir de estudos de perfis de poços na região do Anhembi, descreve que as variações de fácies evidenciam da base para o topo a diminuição da presença de água, influenciando a sedimentação. Esta autora identificou fácies subaquosas e de interdunas. Na base dos afloramentos ocorrem fáceis subaquosas e em direção ao topo deposição de extensos depósitos de areias eólicas em condições de maior aridez. A presença de água influencia no aumento da biodegradação, pois as bactérias aeróbicas necessitam de molécula de oxigênio e água para que ocorra a biodegradação do óleo (PETERS & MOLDOWAN, 1993; ARAÚJO et. al., 2006), como o que ocorreu no arenito asfáltico da *Formação Pirambóia*. Segundo Araújo et. al. (2006), a Formação Pirambóia caracteriza-se por arenitos asfálticos exumados com fortes níveis de biodegradação.